

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 8 日
Date of Application:

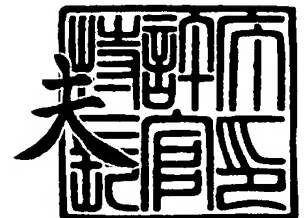
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 4 3 2 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 4 3 2 5]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FF006-03P

【提出日】 平成15年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 38/00
B01D 39/20

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 河野 哲夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都板橋区小茂根 1 - 1 0 - 1 7

【氏名】 今井 宏明

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107515

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 浩一

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

【識別番号】 100115347

【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 奈緒子

【電話番号】 06-6840-5527

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質セラミックス材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直径 2 nm～50 nm のメソ孔を表面に有し、繊維状であることを特徴とする多孔質セラミックス材料。

【請求項 2】 中空乃至は略中実の繊維状である請求項 1 に記載の多孔質セラミックス材料。

【請求項 3】 メソ孔が、六方（ヘキサゴナル）構造を含む細孔構造を有する請求項 1 から 2 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料。

【請求項 4】 セラミックス材料が、アルミナ、チタニア、酸化スズ、ジルコニア、酸化亜鉛及びシリカから選択される少なくとも 1 種である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料。

【請求項 5】 直径 2 nm～10 nm のメソ孔を有する繊維状の多孔質アルミニウム酸化物である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料。

【請求項 6】 金属供給源と、界面活性剤と、尿素とを含有する水溶液中に繊維状基体を浸漬し、加熱することによって該繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させる金属化合物析出工程と、前記金属化合物が外周面に析出した繊維状基体から該繊維状基体を焼成によって除去する繊維状基体除去工程とを有することを特徴とする多孔質セラミックス材料の製造方法。

【請求項 7】 繊維状基体が、綿繊維、羊毛繊維及び合成繊維から選択される少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

【請求項 8】 金属供給源が、Ti、Sn、Zr、Al、Zn 及び Si のハロゲン化物、アルコキシド、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、チタン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩並びに珪酸塩から選択される少なくとも 1 種である請求項 6 から 7 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

【請求項 9】 界面活性剤が、ドデシル硫酸イオンを含む陰イオン界面活性剤である請求項 6 から 8 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法

。 【請求項 10】 金属供給源と、界面活性剤と、尿素と、水との混合割合がモル比（金属供給源：界面活性剤：尿素：水）で 1：1～10：10～50：1～100 である請求項 6 から 9 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

【請求項 11】 繊維状基体を 60℃～90℃の水溶液に浸漬する請求項 6 から 10 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

【請求項 12】 繊維状基体除去工程において、500℃～1300℃で焼成する請求項 6 から 11 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

。 【請求項 13】 金属供給源として $Al(NO_3)_3$ 水和物及び $AlCl_3$ 水和物の少なくともいずれかと、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）と、尿素と、水とをモル比（ $Al(NO_3)_3$ 又は $AlCl_3$ ：SDS：尿素：水）で 1：2：10～40：60 の割合で混合した水溶液中に綿繊維を 60～90℃で浸漬した後、アルミニウム水酸化物膜が外周面に析出した綿繊維を焼成して該綿繊維を除去する請求項 6 から 12 のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質セラミックス材料及びその製造方法に関し、特に、触媒、触媒担体、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして有用な多孔質セラミックス材料及び該多孔質セラミックス材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックスは、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性などに優れており、触媒担体、触媒、光触媒、センサーなど各種の機能性用途に使用されている。これらの用途では、通常は、膜状か、比表面積を大きくするために粉体状にして使用されるので、形状の任意性に乏しい。また、一般に、セラミックスは、脆く加工性に乏し

いという短所がある。

【0003】

そこで、柔軟性や可撓性が要求される用途においては、セラミックスファイバーが用いられている。前記セラミックスファイバーとしては、シリカ繊維、ガラス繊維、炭化ケイ素繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維などが古くから知られている。

【0004】

これらの機能性セラミックスを触媒担体、触媒、光触媒、センサーなどへ応用し、効率を向上させるには、製品形状の自由度を向上させる必要がある。このため、例えば、複雑な微細骨格を有し、可撓性のセラミックス構造体の製造方法として、天然又は合成高分子多孔質などからなる基材に金属アルコキシドの溶液を含浸させる。次いで、この金属アルコキシドの溶液を含浸した基材を焼成し、焼成によって基材を焼失させる方法が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。しかし、前記方法においては、アルコキシドをマイクロポア内に含浸させるのは非常に困難であり、また、焼成時の収縮などにより所望の形状を得ることも困難である。

【0005】

一方、基材表面に酸化チタン等の薄膜を形成する方法としては、CVD法、イオンプレーティング法、スパッタリング方法、ゾルゲル法などが知られている（特許文献3及び4参照）。しかし、これらはいずれも高温における合成方法であり、有機繊維の外周面に均一な膜を形成するのには適さないものである。

【0006】

このように、セラミックスは、薄膜では比表面積が小さく、粉体は取り扱いが面倒で困難である。また、セラミックスファイバーは、一般に、原料を熔融して、紡糸法などにより繊維化する方法が採用されており高コストであると共に、高融点の材料系には適用困難であった。更に、複雑な構造の繊維成形体を製造する場合には、繊維をフェルト状などに加工する方法も知られているが、紡糸、切断、成形など工程が多く、高コストを招くという問題点がある。

【0007】

従って、現在までのところ、多孔質セラミックス材料を安価に効率よく製造することは未だ困難であるのが現状である。

【0008】

【特許文献1】

特開平7-187846号公報

【特許文献2】

特開平8-34680号公報

【特許文献3】

特開平9-276705号公報

【特許文献4】

特開平11-349326号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来における前記問題を解決し、以下の課題を解決することを目的とする。即ち、本発明は、特に、触媒、触媒担体、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして有用な多孔質セラミックス材料及び該多孔質セラミックス材料を効率よく安価に製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 直径2nm～50nmのメソ孔を表面に有し、繊維状であることを特徴とする多孔質セラミック材料である。

<2> 中空乃至は略中実の繊維状である前記<1>に記載の多孔質セラミックス材料である。

<3> メソ孔が、六方（ヘキサゴナル）構造を含む細孔構造を有する前記<1>から<2>のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料である。

<4> セラミックス材料が、アルミナ、チタニア、酸化スズ、ジルコニア、酸化亜鉛及びシリカから選択される少なくとも1種である前記<1>から<3>のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料である。

< 5 > 直径 2 nm ~ 10 nm のメソ孔を有する繊維状の多孔質アルミニウム酸化物である前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料である。

< 6 > 金属供給源と、界面活性剤と、尿素とを含有する水溶液中に繊維状基体を浸漬し、加熱することによって該繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させる金属化合物析出工程と、前記金属化合物が外周面に析出した繊維状基体から該繊維状基体を焼成によって除去する繊維状基体除去工程とを有することを特徴とする多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 7 > 繊維状基体が、綿繊維、羊毛繊維及び合成繊維から選択される少なくとも 1 種である前記< 6 >に記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 8 > 金属供給源が、Ti、Sn、Zr、Al、Zn 及び Si のハロゲン化物、アルコキシド、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、チタン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩並びに珪酸塩から選択される少なくとも 1 種である前記< 6 >から< 7 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 9 > 界面活性剤が、ドデシル硫酸イオンを含む陰イオン界面活性剤である前記< 6 >から< 8 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 10 > 金属供給源と、界面活性剤と、尿素と、水との混合割合がモル比（金属供給源：界面活性剤：尿素：水）で 1：1 ~ 10：10 ~ 50：1 ~ 100 である前記< 6 >から< 9 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 11 > 繊維状基体を 60℃ ~ 90℃ の水溶液に浸漬する前記< 6 >から< 10 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 12 > 繊維状基体除去工程において、500℃ ~ 1300℃ で焼成する前記< 6 >から< 11 >のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

< 13 > 金属供給源として Al(NO₃)₃ 水和物及び AlCl₃ 水和物の少なくともいずれかと、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と、尿素と、水とを

モル比 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 又は AlCl_3 : SDS : 尿素 : 水) で 1 : 2 : 10 ~ 40 : 60 の割合で混合した水溶液中に綿繊維を 60 ~ 90℃ で浸漬した後、アルミニウム水酸化物膜が外周面に析出した綿繊維を焼成して該綿繊維を除去する前記<6>から<12>のいずれかに記載の多孔質セラミックス材料の製造方法である。

【0011】

本発明の多孔質セラミックス材料は、直径 2 nm ~ 50 nm のメソ孔を表面に有し、繊維状である。該多孔質セラミックス材料は、比表面積が非常に大きく、繊維状であるため、柔軟性や可撓性を有する。その結果、触媒、触媒担体、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして極めて有用な多孔質セラミックス材料が得られる。

【0012】

本発明の多孔質セラミックス材料の製造方法は、金属供給源と、界面活性剤と、尿素とを含有する水溶液中に繊維状基体を浸漬し、加熱することによって該繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させる金属化合物析出工程と、前記金属化合物が外周面に析出した繊維状基体から該繊維状基体を焼成によって除去する繊維状基体除去工程とを有する。その結果、直径 2 nm ~ 50 nm のメソ孔を表面に有する繊維状の多孔質セラミック材料を効率よく、安価に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

(多孔質セラミックス材料)

本発明の多孔質セラミックス材料は、直径 2 nm ~ 50 nm のメソ孔を表面に有し、繊維状である。

前記多孔質セラミックス材料の細孔直径は 2 nm ~ 50 nm であり、2 nm ~ 10 nm がより好ましい。IUPAC によれば、多孔体は、細孔直径が 2 nm 以下のマイクロポラス、2 ~ 50 nm のメソポラス、50 nm 以上のマクロポラスに分類される。従って、本発明の多孔質セラミックス材料は、メソ孔を有し、かつ繊維状である、所謂メソポラスセラミックファイバーである。

ここで、前記細孔直径及び細孔分布は、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線回折測定法 (XRD)、窒素吸着測定法 (BET法) により測定することができる。

【0014】

前記多孔質セラミックス材料は、中空乃至は略中実の繊維状であることが好ましい。多孔質セラミックス材料が中空であれば、外表面のみならず、繊維の骨格の内部も外気に通じる表面が形成されるので、比表面積を著しく増大させることができる。なお、前記略中実の繊維状構造とは、完全な中実構造以外にも、中空部が部分的に潰れたり、塞がってしまったものを含み、また、不連続な中空部を有するものも含む概念である。

【0015】

前記多孔質セラミックス材料におけるメソ孔は、六方 (ヘキサゴナル) 構造を含む結晶構造を有することが好ましい。

即ち、前記多孔質セラミックス材料、例えばメソポーラス金属酸化物は、図1 (A) ~ (C) に示したように、界面活性剤が水溶液中で形成するミセルをテンプレートとして利用することによって結晶構造を形成することができる。親水基と疎水基を有する界面活性剤 (例えば、SDS) と金属酸化物 (例えば、アルミニウム酸化物) とは、一般に、水溶液中では、図1 (A) に示したように、pH 6.0 では、疎水基がミセルの中央にまとまって外側に親水基が位置する状態で存在し、ラメラ構造を形成している。pH 6.5 では、図1 (B) に示したようなラメラ構造とヘキサゴナル構造が混在している。また、pH 7.0 では、図1 (C) に示したような断面がヘキサゴナル形状で、このヘキサゴナル形状が細長く伸びた液晶構造のミセルを形成することができる。

【0016】

このようにミセルを形成する界面活性剤は、溶質分子が出入り可能な隙間を有することができ、金属酸化物前駆体を溶液に溶かせば、この金属酸化物前駆体は、この隙間に入ることができる。そして、この隙間に存在した状態で金属酸化物前駆体を加水分解等によって不溶性にすれば、ミセルの形状が転写された金属化合物を得ることができる。次に、必要に応じて前記金属化合物を焼成することに

よって、六方（ヘキサゴナル）構造を含む結晶構造を有するメソポーラス金属酸化物を得ることができる。

ここで、多孔質セラミックス材料の結晶構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）、X線回折測定法（XRD）、透過型電子顕微鏡（TEM）などを用いて確認することができる。

【0017】

前記セラミックス材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、アルミナ、チタニア、酸化スズ、ジルコニア、シリカ、などが挙げられる。これらの中でも、アルミナ、チタニア、シリカが好ましく、特に、直径2 nm～10 nmのメソ孔を有する繊維状の多孔質アルミニウム酸化物が最も好ましい。

【0018】

本発明の多孔質セラミックス材料は、弾性を有しており、手で軽く押えても形状は復元することができる。また、前記多孔質セラミックス材料を押し潰したり、揉み潰したりして破碎すればペースト状の短繊維になり、これを担体に塗布して触媒などとして使用できる。

前記2酸化スズの場合は、これを導電性塗料の成分として用いると、同じ質量でも粉体の2酸化スズと比べて接触面積が大きくなり導電性が向上する。

前記チタニアの場合は、光触媒としての効率を高めることができ、ダイオキシンやNO_xの分解触媒として有用である。また、前記シリカの場合は、高い比表面積と低い圧力損失を持つ触媒担体として有用である。

前記アルミナの場合は、高い比表面積と低い圧力損失を持つアルミナ触媒、触媒担体として有用である。

【0019】

（多孔質セラミックス材料の製造方法）

本発明の多孔質セラミックス材料の製造方法は、金属化合物析出工程と、繊維状基体除去工程とを有し、更に必要に応じてその他の工程を含む。

本発明によれば、繊維状基体を鋳型とし、その形状に相当する空孔が形成された中空乃至は略中実繊維構造を骨格とするセラミックス多孔体が形成されると共

に、外表面には直径 2 nm～50 nm のメソ孔が形成されているので、繊維の骨格の内部も外気に通じる表面が形成されるので、比表面積を著しく増大させることができる。

【0020】

—金属化合物析出工程—

前記金属化合物析出工程は、金属供給源と、界面活性剤と、尿素とを含有する水溶液中に繊維状基体を浸漬し、加熱することによって該繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させる。

前記多孔質セラミックス材料の製造方法は、化学溶液析出法と言われ、水溶液からの加水分解等による析出を利用する。このため、コットンやウールなどの天然有機繊維や合成繊維の表面は親水性であることが好ましい。前記繊維状基体自体が親水性を有しない場合は、公知の手段により親水化処理を行えば良い。

【0021】

前記繊維状基体としては、焼成によって除去可能なものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、綿繊維、羊毛繊維、合成繊維、等が挙げられ、これらの中でも、除去が容易である点で綿繊維が好ましい。

【0022】

前記金属供給源としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができ、例えば、Ti、Sn、Zr、Al、Zn 及び Si のハロゲン化物、アルコキシド、硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、チタン酸塩、スズ酸塩、アルミン酸塩並びに珪酸塩、あるいはこれらの水和物から選択される少なくとも 1 種などが挙げられ、これらの中でも、 $Al(NO_3)_3$ 、 $AlCl_3$ 及びこれらの水和物が好ましい。

【0023】

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選定することができるが、ドデシル硫酸イオンを含む陰イオン界面活性剤が好適であり、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) が特に好ましい。

【0024】

本発明においては、金属供給源と、界面活性剤と、尿素と、水との混合割合が

モル比（金属供給源：界面活性剤：尿素：水）で1：1～10：10～50：1～100が好ましく、1：1～4：10～40：10～100がより好ましい。

前記金属供給源と界面活性剤と尿素と水との混合割合が、上記範囲を外れると、ミセルが形成されなかったり、均一溶液が調製できない場合がある。

【0025】

前記繊維状基体を60℃～90℃の温度の水溶液に浸漬することが好ましい。これにより、水溶液中の尿素が60℃以上で $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2$ の反応により徐々にアルカリ性になる点で好ましい。従って本発明においては、繊維状基体を60℃～90℃の加熱によってpH6～8となるまで水溶液に浸漬することが好ましい。

【0026】

前記多孔質セラミックス材料は、繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させて作製する。該繊維状基体の外周面に形成する膜厚は、0.1μm未満であると焼成により繊維状基体を除去する際に金属酸化物の膜が収縮してねじれたりし、形状を維持できなくなる。膜の厚さは、浸漬時間に比例して増大するが、酸化チタンの場合、触媒などの用途としては1～2μm程度が好ましい。

【0027】

なお、本発明においては、後述する繊維状基体除去工程で、繊維状基体を除去する前の金属化合物が被覆した繊維状基体についても、表面にメソ孔を有しており、比表面積が十分に大きいので、例えば、アルミニウム水酸化物を被覆した布などヘインクジェット記録を効率よく行うことができる。

【0028】

—繊維状基体除去工程—

前記繊維状基体除去工程は、前記金属化合物が外周面に析出した繊維状基体から該繊維状基体を焼成によって除去する。

前記繊維状基体に金属酸化物の膜を形成した後、水溶液中から取り出し、適宜乾燥し、500℃～1300℃（好ましくは500℃～800℃）で焼成して有機繊維を焼失させる。金属酸化物の膜に破裂や膨れは生じないで、繊維状基体は、その外周面に形成された金属酸化物の膜に存在する微孔や金属酸化物の膜によ

って被覆されていない繊維状基体の先端部からガス化して消失する。

なお、前記焼成する方法にかえて繊維状基体を短時間で溶解しやすい溶液、例えば、アルカリ溶液、有機溶媒中に浸漬して、繊維状基体を溶解除去する方法を採用することもできる。

【0029】

従って、得られたセラミックス繊維の内部には、繊維状基体の焼失により繊維状基体の形状に相当する外気に通じるマイクロメートルスケールの空孔が短時間で形成される。その中空連続孔又は不連続孔の内表面は、織物や編物を構成していた繊維状基体の外表面を転写したものとなり、その繊維の表面が粗いものであれば、粗い面となり、平滑な面であれば、平滑な面となるので、中空連続孔又は不連続孔の表面粗さは任意に調整できる。

【0030】

本発明の多孔質セラミックス材料の製造方法は、具体的には、図2に示したように、金属供給源として $Al(NO_3)_3$ 水和物及び $AlCl_3$ 水和物の少なくともいずれかと、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)と、尿素と、水とをモル比($Al(NO_3)_3$ 又は $AlCl_3$:SDS:尿素:水)で1:2:10~40:60の割合で混合した水溶液中に綿繊維を60~90℃で浸漬した後、アルミニウム水酸化物膜が外周面に析出した綿繊維を焼成して該綿繊維を除去する。その結果、中空乃至略中実の繊維状多孔質アルミニウム酸化物材料が得られる(図2では中空タイプのものを示した)。

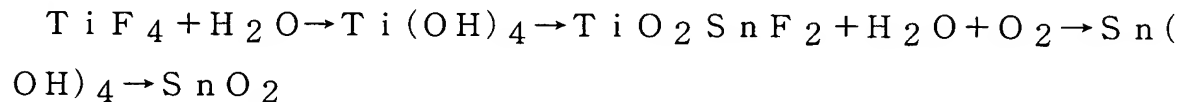
【0031】

本発明の多孔質セラミックス材料の製造方法によると、原料を紡糸して繊維化する工程を経ずに、例えば、フェルト、レース、綿などの形態をした酸化チタン多孔体などを原料から直接製造することができる。また、酸化チタンの場合、例えばフッ化金属塩を含有する水溶液を用いて、室温~70℃程度の低温で金属酸化物膜を形成するものである。該水溶液に浸漬し、所要時間放置するだけで必要とする膜厚が形成されるので、作業効率に優れ、コスト的にも有利である。また、液相析出法で作成した酸化チタンのアナターゼ型酸化チタンの含有量が少ない場合、300~500℃程度に加熱したり、酸化スズの場合も結晶性を高めるた

めに 250～1500℃程度に加熱しているが、これらの加熱処理によって繊維状基体を焼失させてもよい。

【0032】

低温水溶液からの析出に用いる金属ハロゲン化物としては、 TiF_4 、 SnF_2 、 SiF_6 などを使用する。水溶液における加水分解反応は、例えば TiF_4 、 SnF_2 の場合、下記の式で示される。



また、 SnF_2 を用いて SnO_2 を形成する際に、 SbF_3 を付加すると Sb をドーピングした SnO_2 中空乃至略中実の繊維を得ることができる。

【0033】

【実施例】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0034】

(実施例1)

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ と、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) と、尿素と、水とを、モル比 ($Al(NO_3)_3$: SDS : 尿素 : 水) が 1 : 2 : 20 : 60 となるように混合し 1 時間攪拌した ($pH=3.65$)。この水溶液にコットン繊維を浸漬して 70℃ で 24 時間保持し、コットン繊維の外周面にアルミニウム水酸化物膜を析出させた。得られたアルミニウム水酸化物膜についての走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 3～図 5 に示した。

得られたアルミニウム水酸化物膜を析出させたサンプルは、乾燥後、空气中 600℃ で熱処理してコットン繊維を燃焼させて除去し、アルミニウム酸化物材料を作製した。

得られたアルミニウム酸化物材料についての SEM 写真を図 6～図 8 に示す。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を図 9～図 10 に示す。これらの結果から、外径約 $0.3 \mu m \sim 1.2 \mu m$ の略中実繊維状アルミニウム酸化物材料の表面に細孔が形成されていることが認められた。また、透過型電子顕微鏡 (TEM)

写真から、2～10 nmの細孔（メソ孔）が形成されていることが確認できた。

このアルミニウム酸化物材料は弾性を有しており、手で軽く押えても形状は復元した。

【0035】

（比較例1）

実施例1において、コットン繊維の代わりにガラス基板を用いて実施例1と同様に水溶液中に70℃で24時間浸漬した。得られたアルミニウム水酸化物膜についてのSEM写真を図11に示した。この場合も、膜表面に細孔が形成されていた。

得られた水酸化アルミニウム膜を析出させたサンプルは、乾燥後、空气中600℃で熱処理したところ、アルミニウム酸化物材料が基板上に薄膜状に形成されていただけで、繊維状のアルミニウム酸化物材料は得られなかった。

【0036】

（比較例2）

実施例1においてSDSを添加しない以外は実施例1と同様の水溶液中にコットン繊維を70℃で24時間浸漬した。その結果、水酸化アルミニウム膜は析出しなかった。得られたサンプルを、乾燥後、空气中600℃で熱処理したが何も残らなかった。

【0037】

【発明の効果】

本発明によると、比表面積が非常に大きく、繊維状であるため、柔軟性や可撓性を有し、特に触媒、触媒担体、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして極めて有用な多孔質セラミックス材料を効率よく安価に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、金属酸化物と界面活性剤とのpHによる結晶構造変化を示す模式図である。

【図2】

図2は、本発明の多孔質セラミックス材料の製造方法の一例を示す模式図であ

る。

【図 3】

図 3 は、実施例 1 におけるアルミニウム水酸化物膜の SEM 写真である。

【図 4】

図 4 は、図 3 の拡大 SEM 写真である。

【図 5】

図 5 は、図 4 の拡大 SEM 写真である

【図 6】

図 6 は、実施例 1 におけるアルミニウム酸化物材料についての SEM 写真である。

【図 7】

図 7 は、図 6 の拡大 SEM 写真である。

【図 8】

図 8 は、図 7 の拡大 SEM 写真である。

【図 9】

図 9 は、実施例 1 におけるアルミニウム酸化物材料についての TEM 写真である。

【図 10】

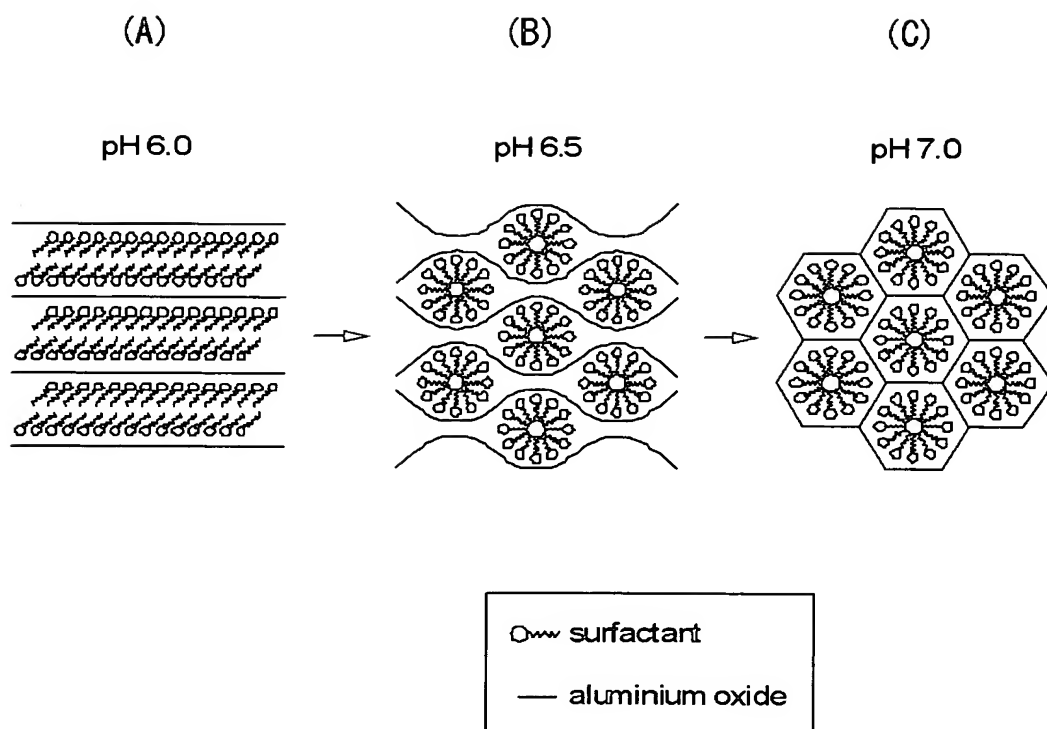
図 10 は、図 9 の拡大 TEM 写真である。

【図 11】

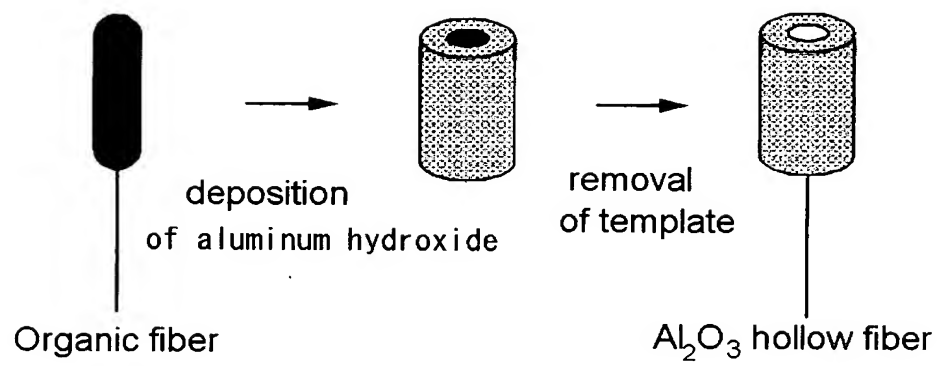
図 11 は、比較例 1 におけるアルミニウム水酸化物膜の SEM 写真である。

【書類名】 図面

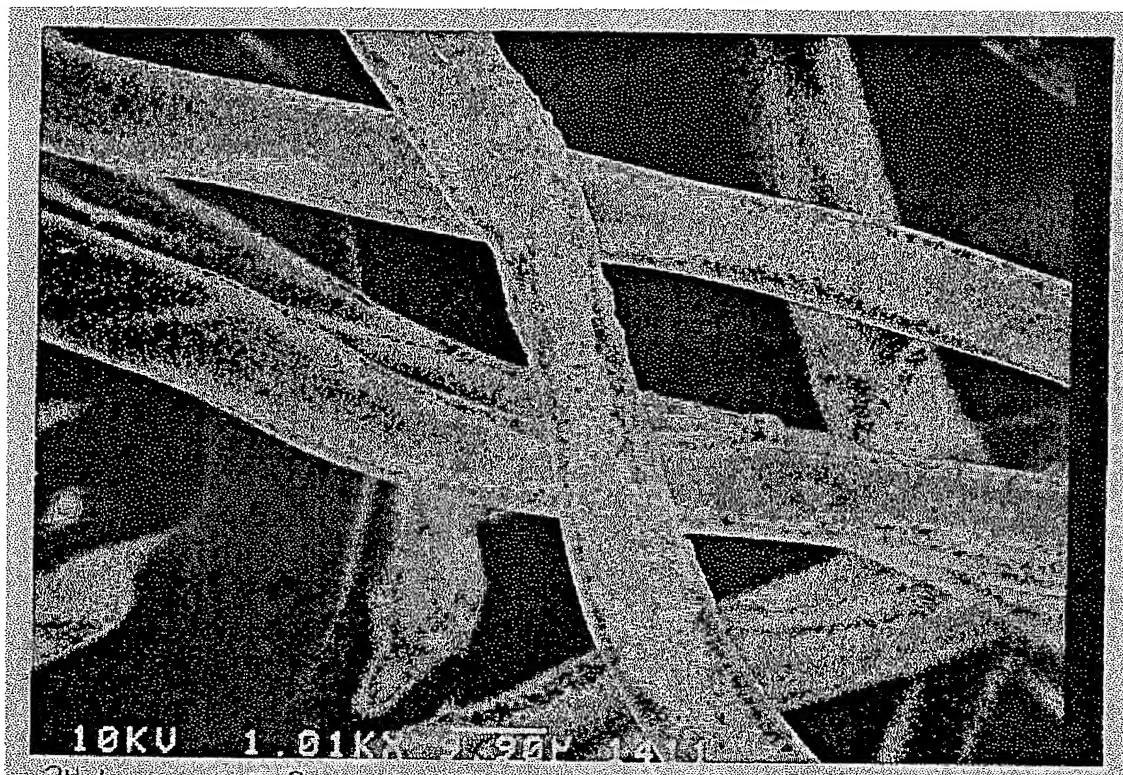
【図 1】



【図 2】



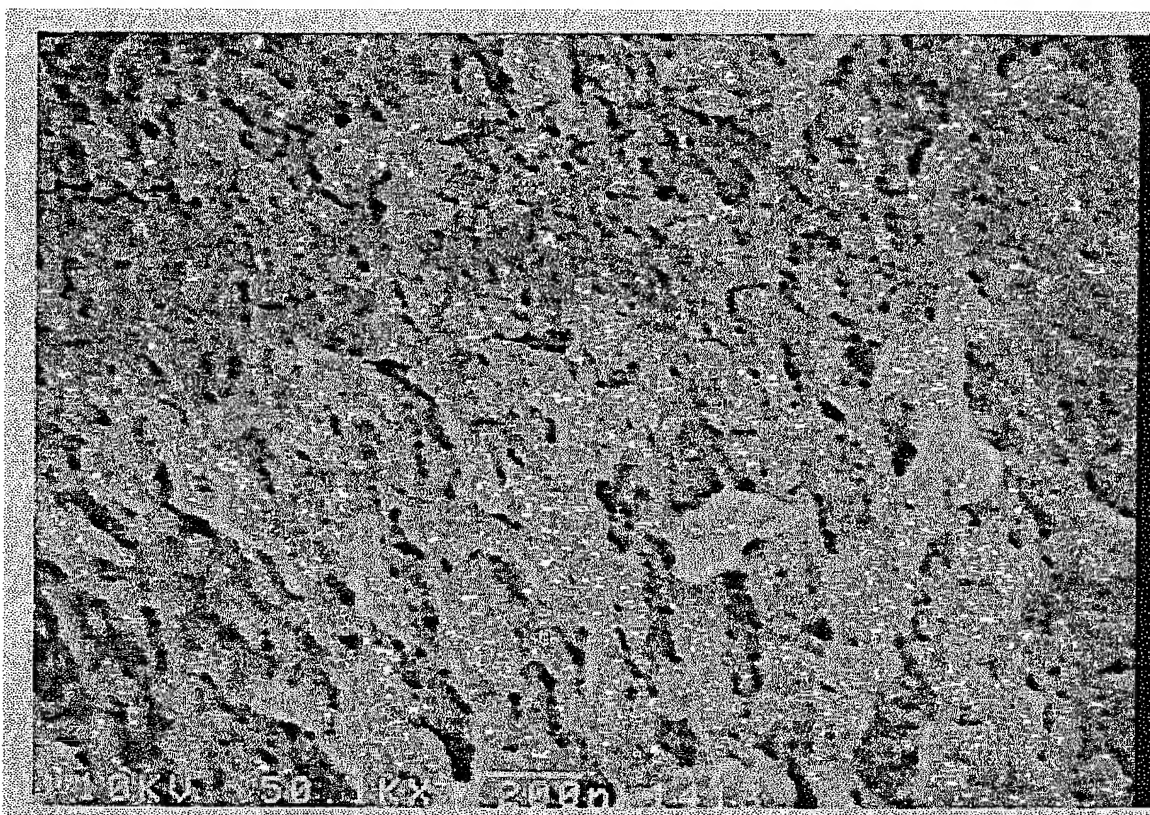
【図 3】



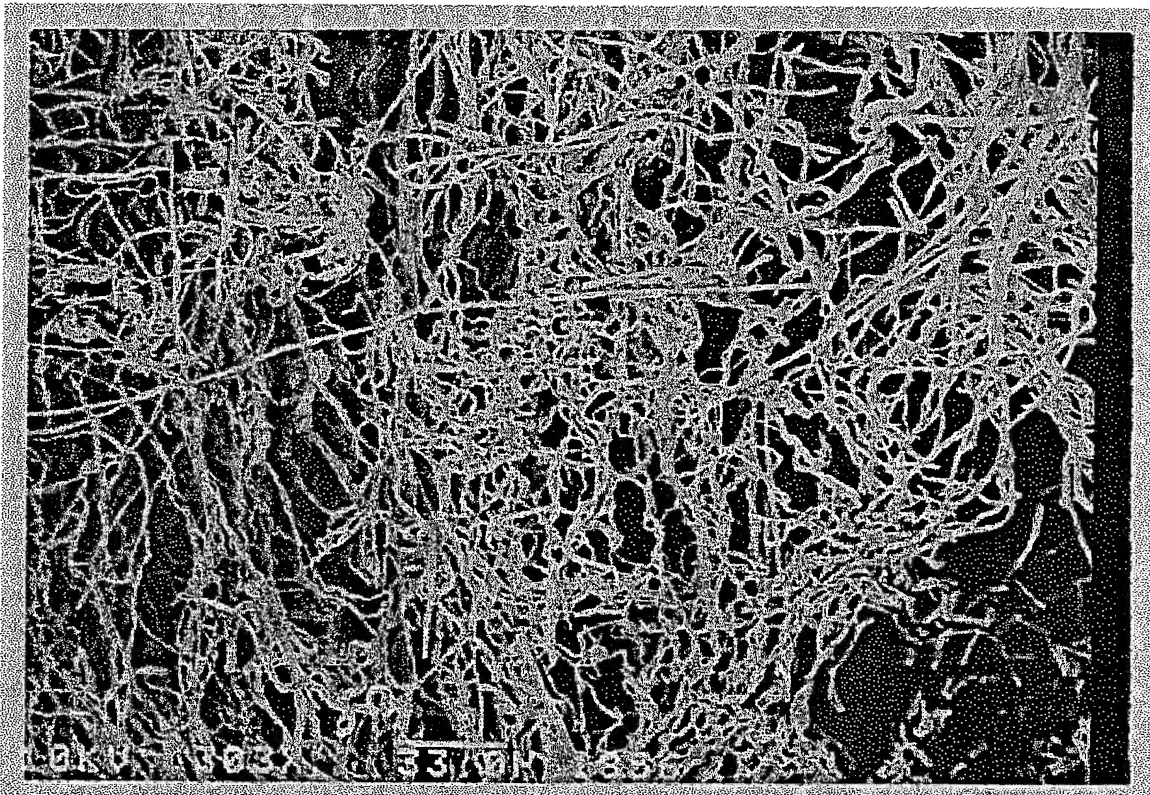
【図 4】



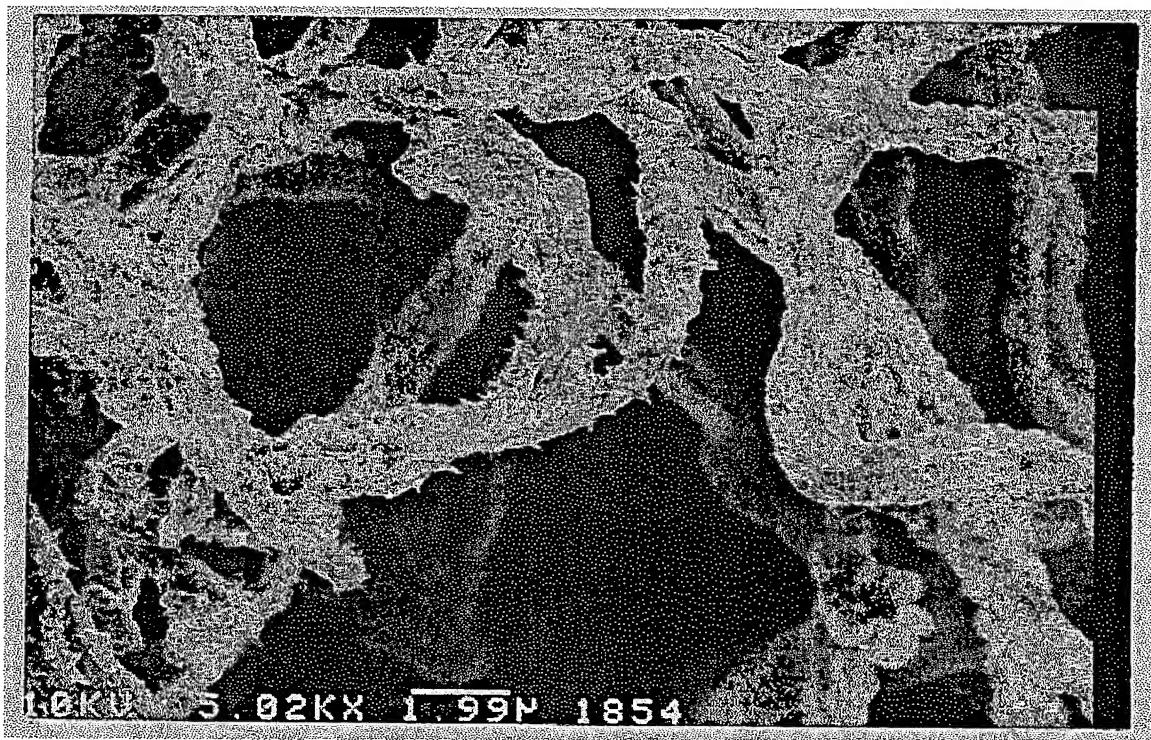
【図 5】



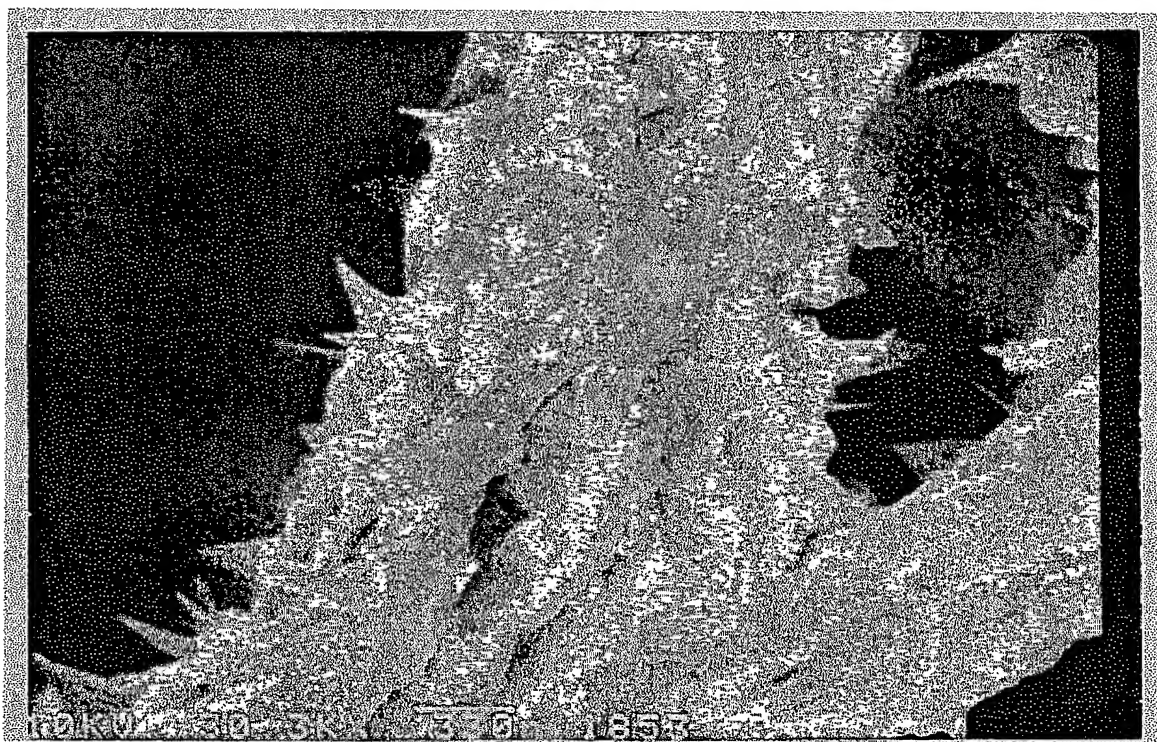
【図 6】



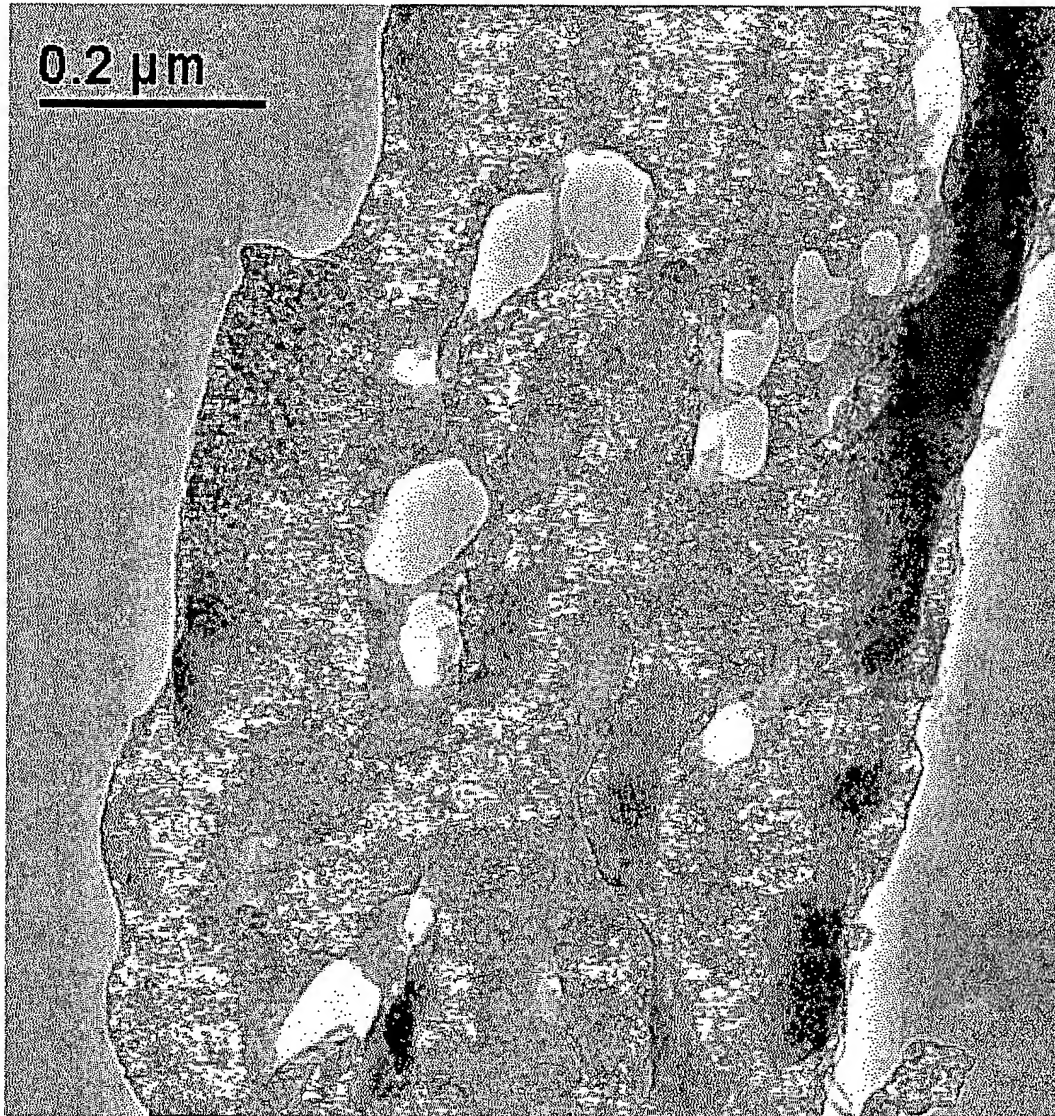
【図 7】



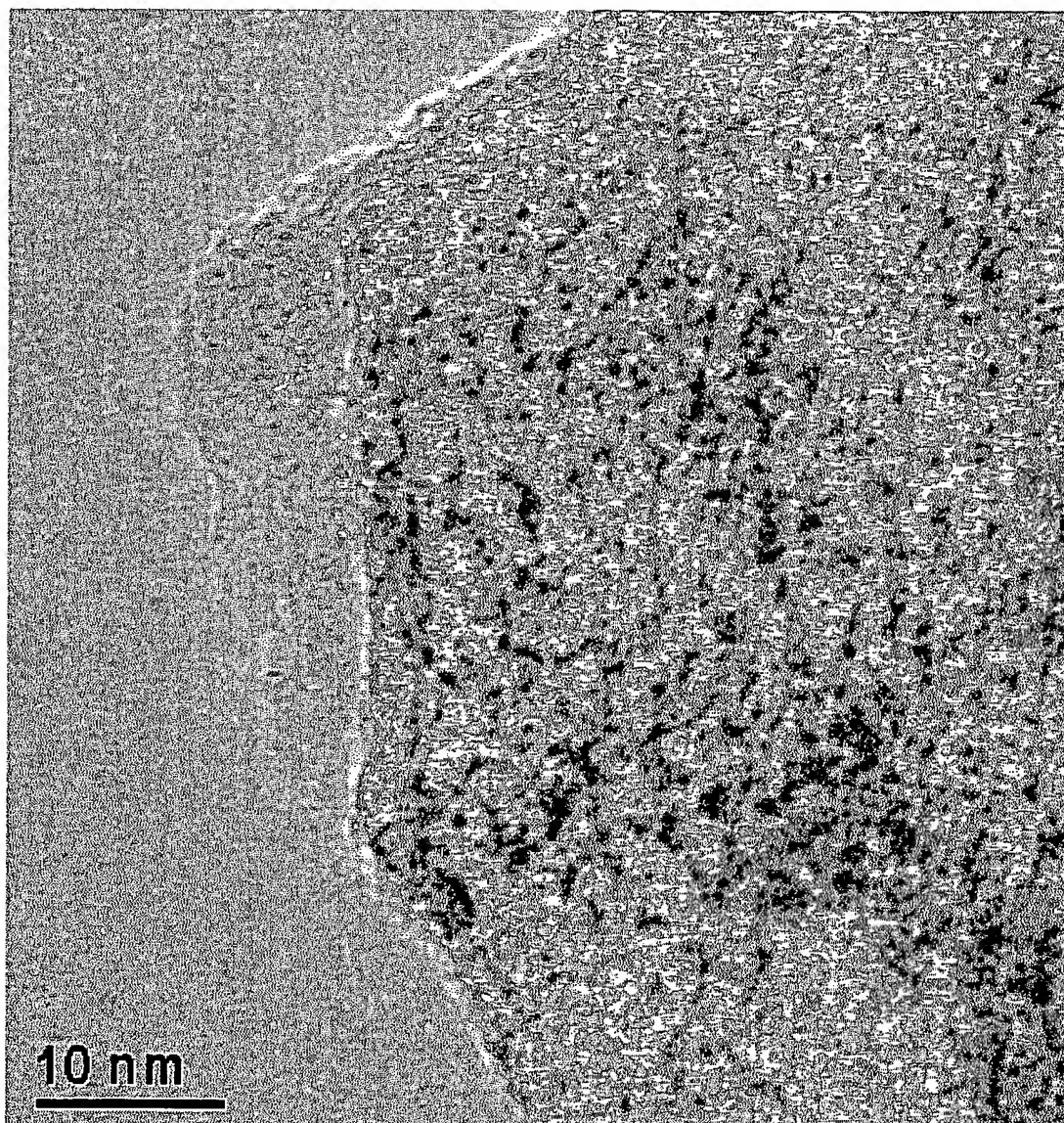
【図 8】



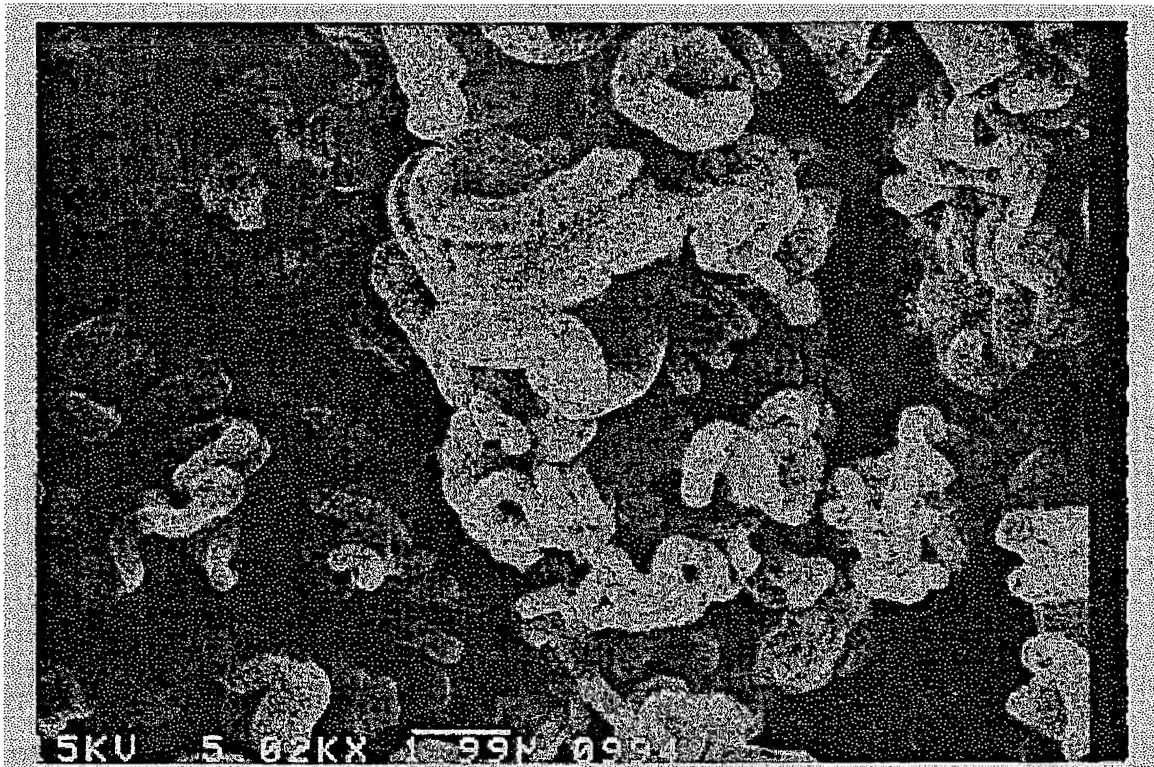
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒、触媒担体、光触媒、センサー、酸化物導電体などとして有用な多孔質セラミックス材料及び該多孔質セラミックス材料の製造方法の提供。

【解決手段】 直径 2 nm～50 nm のメソ孔を表面に有し、繊維状である多孔質セラミックス材料。中空乃至は中実の繊維状である態様、メソ孔が、六方（ヘキサゴナル）構造を含む細孔構造である態様、などが好ましい。金属供給源と、界面活性剤と、尿素とを含有する水溶液中に繊維状基体を浸漬し、加熱することによって該繊維状基体の外周面に金属化合物を析出させる金属化合物析出工程と、前記金属化合物が外周面に析出した繊維状基体から該繊維状基体を焼成によって除去する繊維状基体除去工程とを有する多孔質セラミックス材料の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 3 2 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社